

P/ INT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 November 2000 (02.11.00)	
International application No. PCT/EP00/02132	Applicant's or agent's file reference PCT 1147
International filing date (day/month/year) 10 March 2000 (10.03.00)	Priority date (day/month/year) 31 March 1999 (31.03.99)
Applicant ROSENTHAL, Michael et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 15 September 2000 (15.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. E. Stoffel Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :

C08K 5/57, 5/098, 3/22

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59997

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

12. Oktober 2000 (12.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02132

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 2000 (10.03.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 14 798.1

31. März 1999 (31.03.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
BÄRLOCHER GMBH [DE/DE]; Freisinger Str. 1,
D-85716 Unterschleißheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSENTHAL, Michael
[DE/DE]; Franz-Josef-Str. 19, D-80801 München (DE).
KÜRZINGER, Alfred [DE/DE]; Lindenstr. 2a, D-85757
Karlsfeld (DE). REITH, Walter [DE/DE]; Buchbinderweg
5, D-85235 Odelzhausen (DE).(74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR &
SCHWANHÄUSSER; Maximilianstr. 58, D-80538
München (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht

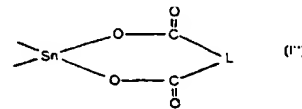
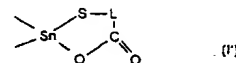
Mit internationalem Recherchenbericht.
Mit geänderten Ansprüchen.

(54) Title: STABILIZER COMBINATION FOR HALOGEN-CONTAINING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: STABILISATORKOMBINATION FÜR HALOGENHALTIGE THERMOPLASTISCHE HARZZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to a stabilizer combination for halogen-containing thermoplastic resin compositions, comprising a) calcium oxide and/or calcium hydroxide that can be optionally surface-modified; b) at least one stannous compound of the general formula (I): $R_nSn(X-R')_{4-n}$, wherein n is 1 or 2; the groups R are the same or different and represent a straight-chain or branched alkyl group with 1 to 22 C atoms; the groups X are the same or different and represent each -S- or -O-; and the groups R' are the same or different and represent each a straight-chain or branched alkyl group with 1 to 22 C atoms, a $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ group or a $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ group, wherein m is 0 or 1, -L- is a divalent linking group selected from alkylene groups with 1 to 4 C atoms or a vinylene group, and R'' is an alkyl group with 1 to 22 C atoms; or two (X-R') groups can be linked forming a heterocyclic ring of the formula (I') or (I''), wherein L is defined as above; and c) at least one zinc compound selected from liquid and solid zinc salts of saturated, unsaturated, straight-chain or branched, monofunctional or polyfunctional aromatic or aliphatic carbonic acids, zinc oxide and zinc hydroxide; with the proviso that the stabilizer combination does not contain perchlorate. The inventive stabilizer combination is useful for stabilizing PVC, especially rigid PVC (PVC-U). PVC-U stabilized with the inventive stabilizer has a high thermostability and an excellent weathering stability and is especially suitable for outdoors.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend: a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I): $R_nSn(X-R')_{4-n}$, worin n 1 oder 2 ist; die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten; die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können, worin L wie oben definiert ist; und c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid; mit der Massgabe, dass die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält. Die erfindungsgemässe Stabilisatorkombination ist für die Stabilisierung von PVC, insbesondere von Hart-PVC (PVC-U), geeignet. Mit der erfindungsgemässen Stabilisatorkombination stabilisiertes PVC-U weist eine hohe Thermostabilität und eine hervorragende Bewitterungsstabilität auf und ist insbesondere für den Aussenbereich geeignet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für bewitterungsstabile halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen, insbesondere auf Polyvinylchlorid - (PVC) - Basis, umfassend Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, gegebenenfalls oberflächenmodifiziert, eine zinnorganische Verbindung und eine Zinkverbindung.

Halogenhaltige Polymere unterliegen chemischen Abbaureaktionen durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung und/oder Wärme, die zu nachhaltigen Beeinträchtigungen der Gebrauchseigenschaften führen können oder bereits zu Problemen während der Verarbeitung führen. Insbesondere neigen PVC-Formteile unter dem Einfluß von Wärme, Wasser und elektromagnetischer Strahlung zu Abbaureaktionen, die zu einer Verschlechterung vor allem der Farbe führen. Zur Verhinderung dieser unerwünschten Abbaureaktionen der Polymerketten werden in die thermoplastischen Polymermassen schon seit langem sogenannte Stabilisatoren eingearbeitet.

Für die Herstellung von Formteilen aus Hart-PVC (PVC-U), wie Fensterprofilen, technischen Profilen, Rohren und Platten, werden wegen der hohen Anforderungen, die an diese Formteile gestellt werden, und aufgrund ihrer guten stabilisierenden Eigenschaften üblicherweise schwermetallhaltige Stabilisatoren eingesetzt. Da Schwermetalle wie Blei und Cadmium aus gewerbehygienischen und umweltpolitischen Gründen zur Stabilisierung von PCV in der Diskussion sind, versucht man, diese Stabilisatoren in zunehmendem Maße durch physiologisch unbedenkliche Stabilisierungssysteme auf Basis von Calcium- oder Zinkverbindungen zu ersetzen. Falls diese Calcium- und Zinkverbindungen zusammen mit geeigneten Additiven, wie Hydrotalkiten, Zeolithen, Hydrocalumiten, Polyolen, Diketonen, Aminouracilen, Cyanuraten und Estern der phosphorigen Säure, eingesetzt werden, können damit gute Ergebnisse erzielt werden.

Calciumhydroxid als Stabilisatorkomponente für Weich-PVC (PVC-P) wird in DE-A-2935689 beschrieben, wobei als weitere Stabilisatorkomponente zwingend mindestens ein phenolisches Antioxidans notwendig ist. Aus EP-B-0394547 ist die Kombination von overbased Erdalkalicarboxylaten mit Zeolith, Calciumhydroxid und Perchloraten bekannt. Die hier beschriebene Kombination ist jedoch nur für den Einsatz in PVC-P für den Innenbereich geeignet. Dies gilt ebenso für die in DE-A-4031401 beschriebenen Stabilisatoren. In DD-A-298799 wird eine Kombination verschiedener feindisperser Calciumverbindungen, die mit Calciumstearat gecoatet werden, und Zinkseifen als Stabilisator für Weich-PVC beschrieben.

Neben den Stabilisierungssystemen auf Basis Blei und Calcium/Zink ist die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen seit langem bekannt. In US-A-5,739,188 wird z.B. eine Stabilisatorkombination von Organozinnverbindungen mit phosphorhaltigen Verbindungen beschrieben, in US-A-5,518,662 die Mischung von Methyl- und Butylzinnverbindungen und in US-A-3,933,743 verschiedene Organozinnverbindungen mit niedrigem Zinngehalt. Überwiegend kommen flüssige schwefelhaltige Organozinnverbindungen zum Einsatz. Wegen des starken Eigengeruchs dieser Stoffe müssen bei allen Aufbereitungs- und Verarbeitungsschritten aufwendige lufthygienische Maßnahmen getroffen werden. Nachteilig beim Einsatz dieser zinnorganischen Verbindungen ist ihre im Vergleich zu Systemen auf der Basis von Blei oder Calcium/Zink geringere Bewitterungsstabilität. Diesen Nachteil versucht man durch eine stark erhöhte Pigmentkonzentration auszugleichen. Aufgrund der hohen Abrasivität der üblicherweise als Pigmente eingesetzten Titandioxidqualitäten ist ein erhöhter Verschleiß an Maschinen und Werkzeugen zu beobachten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Formulierungen eine höhere Thermostabilität aufweist und vorzugsweise für den Einsatz in PVC-U für den Außenbereich geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:

- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin n 1 oder 2 ist;

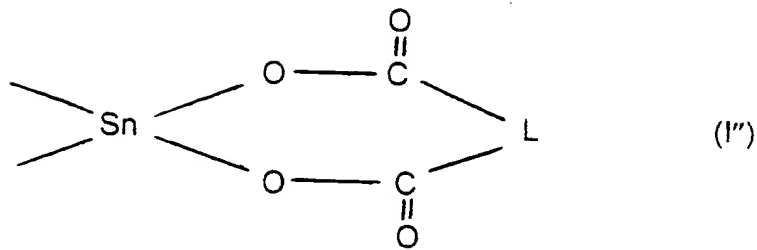
die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''}$ -Gruppe oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''}$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können





worin L wie oben definiert ist; und

- c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine thermoplastische Harzzusammensetzung, die mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination enthält.

Im folgenden wird die Erfindung mit Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen näher beschrieben.

Das als Komponente (a) in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination verwendete Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid hat vorzugsweise eine Korngröße von höchstens 200 µm, insbesondere im Bereich von 1 bis 20 µm, bestimmt nach dem Laserbeugungsverfahren, Methode Bärlöcher malve-01. Das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid kann gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein. Die Oberflächenmodifizierung kann nach bekannten Verfahren und unter Verwendung üblicher Coatingmittel erfolgen. Bevorzugte Coatingmittel sind Fettsäuren.

Die Komponente (a) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 - 2 Gewichtsteilen, enthalten.

Bevorzugte Zinnverbindungen der allgemeinen Formel (I), die als Komponente (b) der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination eingesetzt werden, werden nachstehend beschrieben:

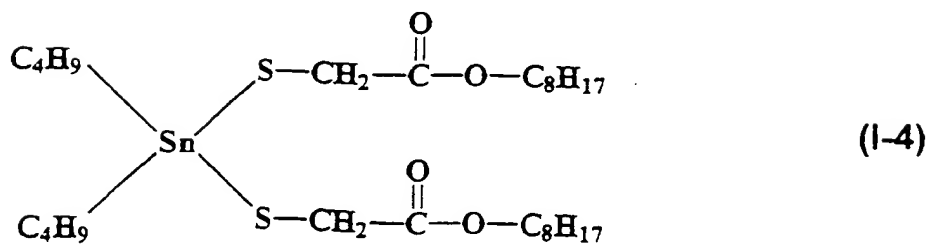
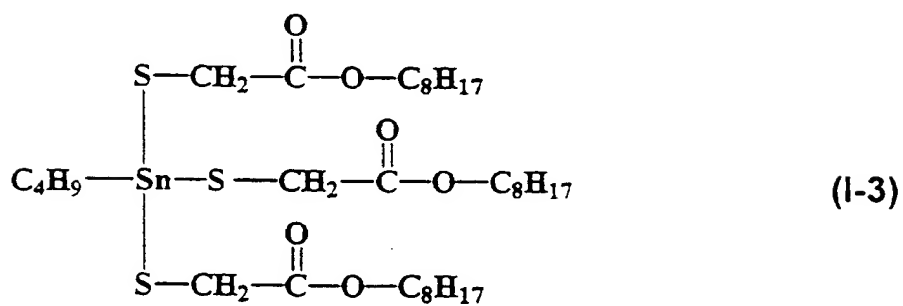
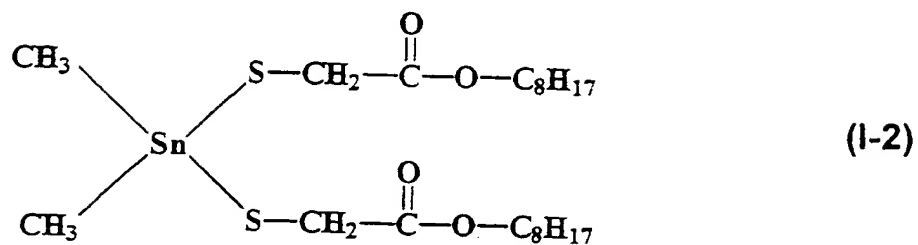
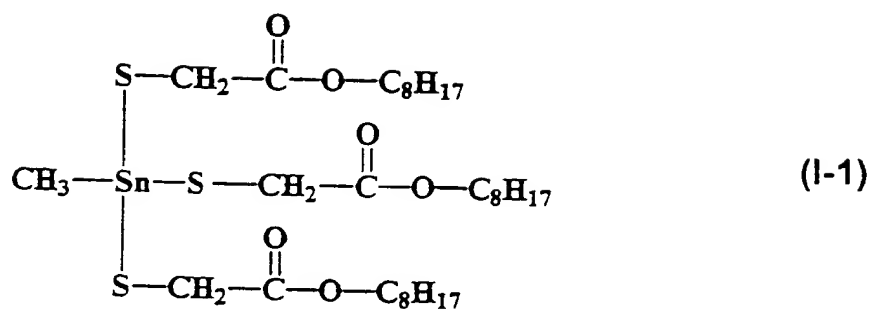
In der Formel (I) ist R vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, die insbesondere bevorzugt eine geradkettige Alkylgruppe, beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl- oder n-Octylgruppe ist.

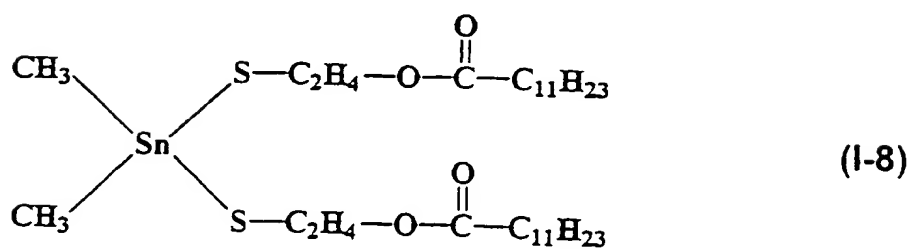
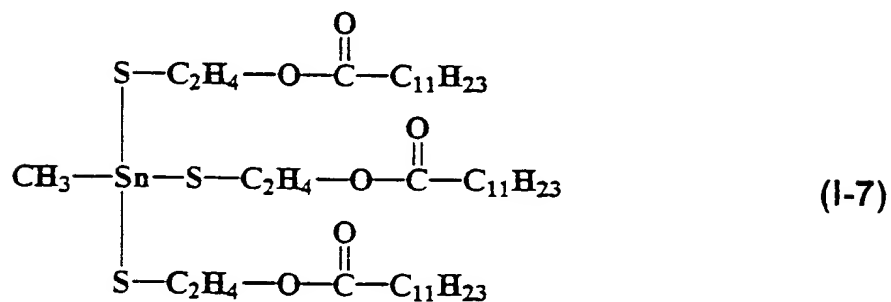
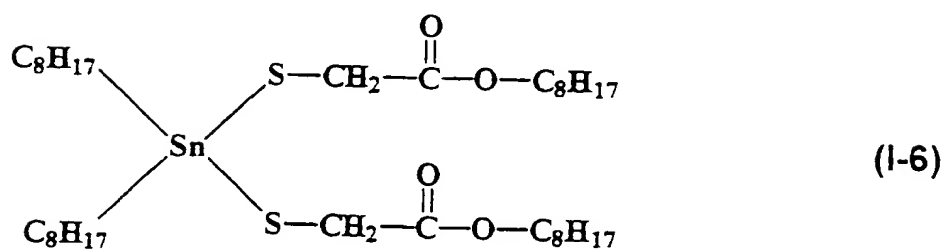
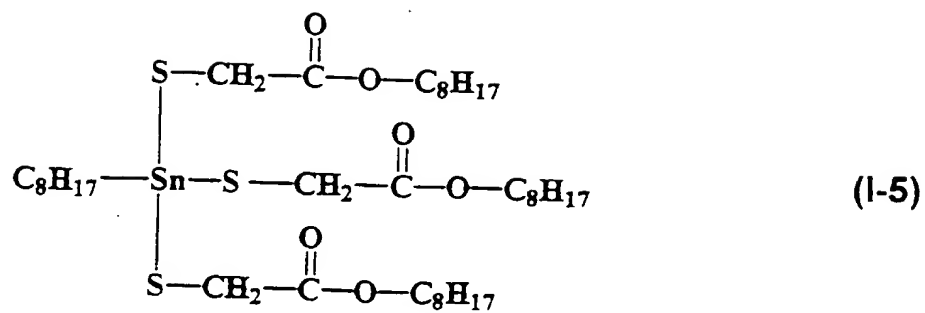
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R' in der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe, worin -L- eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist. Insbesondere bevorzugt ist R'' eine geradkettige Alkylgruppe, beispielsweise eine n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl- oder n-Dodecylgruppe.

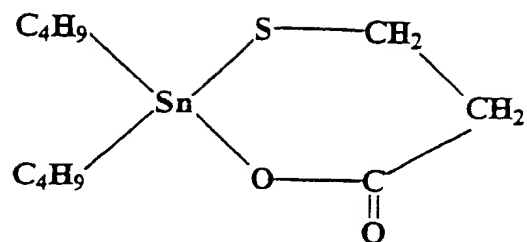
Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.

Bevorzugte Beispiele für Zinnverbindungen der Formel (I) sind Methylzinn-tri(thioglycolatester), Dimethylzinn-di(thioglycolatester), n-Butylzinn-tri(thioglycolatester), Di-n-butylzinn-di(thioglycolatester), n-Octylzinn-tri(thioglycolatester), Di-n-octylzinn-di(thioglycolatester), reverse Methylzinn-tri(thioester), reverse Dimethylzinn-di(thioester), Di-n-butylzinn-thiopropionat, Di-n-butylzinn-maleat, Di-n-butylzinn-di(maleinsäureester), Di-n-octylzinn-di(maleinsäureester) oder Di-n-butylzinn-dimercaptide.

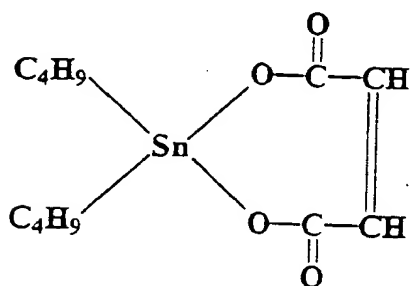
Insbesondere bevorzugte Zinnverbindungen der Formel (I) sind:



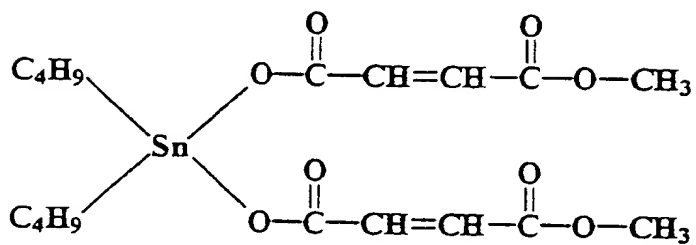




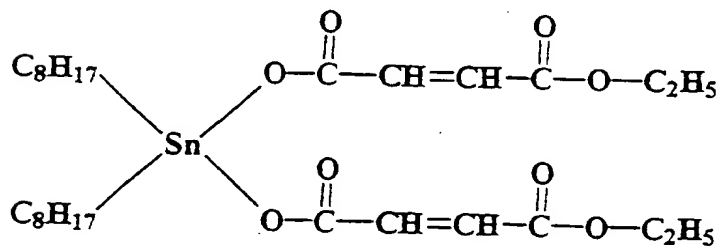
(I-9)



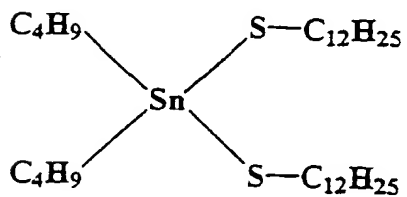
(I-10)



(I-11)



(I-12)



(I-13)

Die Komponente (b) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 - 2 Gewichtsteilen, enthalten.

Komponente (c) der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination ist mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid. Vorzugsweise wird als Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen eingesetzt. Beispiele hierfür umfassen Zinklaurat und Zinkstearat.

Die Komponente (c) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,5 - 1,5 Gewichtsteilen enthalten.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird vorzugsweise in einer Menge von 0,8 bis 5,5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 1,1 bis 5,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen thermoplastischen Harzes, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird bevorzugt für Polyvinylchlorid (PVC) als halogenhaltiges thermoplastisches Harz verwendet.

Der in der vorliegenden Schrift verwendete Begriff Polyvinylchlorid umfaßt gebräuchliche Homo- und Copolymerisate von Vinylchlorid sowie Abmischungen solcher Polyvinylchloridverbindungen mit anderen Polymermassen. Derartige Polymerisate können auf beliebigen Wegen, beispielsweise durch Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation hergestellt worden sein. Ihr K-Wert kann beispielsweise zwischen 50 und 100 liegen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination Formkörper aus PVC-U für Außenanwendungen hergestellt werden können, die

eine unerwartet hohe Thermostabilität, kombiniert mit einer excellenten Bewitterungsstabilität aufweisen.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann neben den oben beschriebenen Komponenten (a), (b) und (c) noch weitere Bestandteile enthalten. Bevorzugte Beispiele für weitere Bestandteile umfassen:

(d) basische Calcium-Aluminium-Hydroxiphosphite der allgemeinen Formel (II)



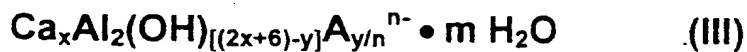
worin

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0 \quad \text{und}$$

$0 \leq m \leq 12$ bedeutet.

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) werden z.B. in DE 4106411 beschrieben.

(e) basische Calcium-Aluminium-Hydroxycarboxylaten der allgemeinen Formel (III)



worin

$$2 \leq x \leq 12,$$

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0,$$

$$0 \leq m \leq 12, \text{ und}$$

$$1 \leq n \leq 8 \text{ bedeutet, und}$$

A^{n-} ein aliphatisches gesättigtes, ungesättigtes, geradkettiges oder verzweigtes ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Das Carbonsäureanion A^{n-} der allgemeinen Formel (III) kann beispielsweise ausgewählt werden aus Anionen der Malon-, Bernstein-, Adipin-, Fumar-, Malein-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Pyridin-, Benzoe-, Salicyl-, Tartron-, Äpfel-, Wein-, Acetondicarbon-, Oxalessig-, Aconit-, und Zitronensäure. Bevorzugt sind die Anionen der Fumar- und Phthalsäure, insbesondere werden Fumarate eingesetzt.

Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind aus DE 4106404 bekannt.

- (f) Polyole und/oder Disaccharidalkohole wie beispielsweise Trimethylolpropan, Di-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, Tripentaerythrit, Polyvinylalkohol, Maltit, Isomaltit, Sorbit, Mannit, Lactit, Glycerin, Diglycerin.
- (g) Epoxidverbindungen auf der Basis von pflanzlichen oder tierischen Ölen, wie epoxidiertes Sojaöl oder Rapsöl, epoxidierte Fettsäureester, epoxidierte Glycidylether, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, deren Polymere und Copolymere und epoxidierte Polymere, wie epoxidiertes Polybutadien und epoxidiertes ABS.
- (h) Lineare oder cyclische β -Ketoester und/oder β -Diketone und/oder Triketone und/oder deren Metallsalze;
- (i) Hydrotalkite, wie beispielsweise beschrieben in DE 4425266, EP 0189899, DE 3843581, US 4,883,533, EP 0407139, DE 4031818, DE 4110835, DE 4117034, EP 0522810, DE 4439934 und US 5,352,723.
- (j) Zeolithe, die beispielsweise durch die allgemeine Formel $M_x^n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m H_2O$ beschrieben werden, worin n die Ladung des Kations M ist und $n=1$ oder 2 ist, M ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist, $0,8 \leq x$; $y \leq 15$ und $0 \leq m \leq 300$ ist.

- (k) Aminoverbindungen, die beispielsweise ausgewählt werden aus sterisch gehinderten Aminen (HALS), Aminocrotonsäureverbindungen, Uracilen, Aminosäuren und deren Alkali- und Erdalkalisalze.
- (l) Hydrocalumite der allgemeinen Formel $\text{AlCa}_x(\text{OH})_{(2x+3)} \cdot m \text{H}_2\text{O}$; $x=1-4$; $m=0-8$, die beispielsweise in DE-A-4103881 beschrieben werden.
- (m) Erdalkalisalze gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann außerdem mindestens ein Gleitmittel enthalten. Gleitmittel können beispielsweise ausgewählt werden aus Paraffinwachsen, Polyethylenwachsen, Polypropylenwachsen, Estergleitmitteln, mono- und/oder polyvalenten Alkoholen, Mono- und/oder Polycarbonsäuren, Amidwachsen und oxidierten Polyethylenwachsen. Gleitmittel werden entsprechend den rheologischen Erfordernissen ausgewählt.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in beliebiger physikalischer Form, z.B. als Pulvermischung, Press-, Sprüh- oder Microgranulat, Schuppe oder Pastille vorliegen. Diese Produktformen können entweder aus Pulvermischungen durch Druck und/oder Temperatur und/oder durch Zugabe von Granulierhilfsmitteln in Granulatform gebracht werden oder durch Abkühlen bzw. Absprühen von Schmelzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu Schuppen, Pastillen oder Prills geformt werden. Zur Herstellung von halogenhaltigen Harzmassen können die Einzelsubstanzen direkt oder als Mischung in den o.g. Produktformen vor oder während der Verarbeitung zugegeben werden.

Die halogenhaltige thermoplastische Harzmasse kann dann in an sich bekannter Weise zu Formkörpern geformt werden.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in Kombination mit üblicherweise eingesetzten Zuschlagstoffe, wie Füllstoffen (z.B. Kreide), Pigmenten (z.B. Titandioxid,

Zinksulfid), Flammschutzmitteln (z.B. Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Antimontrioxid) Verstärkungsmitteln (z.B. Glasfasern, Talkum, Pflanzenfasern) und Weichmachern (z.B. Phthalat-, Phosphat- und/oder Polymerweichmacher, Chlorparaffine) bei der Herstellung von thermoplastischen Formmassen verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele, die in den Rezepturtabellen A und B beschrieben sind, erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. In den Beispielen wird die thermische Stabilität nach DIN VDE 0472 Teil 614 (HCL-Wert) bestimmt. Hier sollte ein möglichst hoher Wert erreicht werden. Die Bewertung der Bewitterungsstabilität erfolgt durch Messung des b-Wertes (CIE-LAB System) nach 24 monatiger Freibewitterung in Südfrankreich. Nachdem die Profile während des mehrtägigen Postversands nachgedunkelt waren, wurde noch eine siebentägige Freibewitterung in München angeschlossen. Eine gute Bewitterungsstabilität zeigt sich hier in einem möglichst niedrigen b-Wert, der eine nur geringe Gelbverfärbung anzeigt.

Verarbeitung:

Die Rezepturbestandteile wurden zusammen mit dem PVC und anderen Zuschlagstoffen in einem Heiz/Kühl-Mischer bis zu einer Aufbereitungstemperatur von 120°C gemischt und anschließend auf 40°C abgekühlt. Das so hergestellte Dryblend wurde dann mittels eines Extruders zu Profilen extrudiert.

Beispiel A

	A1*	A2*	A3*	A4	A5	A6*	A7*	A8*	A9	A10
S-PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide ¹⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Schlagzähmacher ²⁾	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
TiO ₂ ³⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Fließhilfe ⁴⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Paraffinwachs	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Oxidiertes PE Wachs	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Calciumstearat ⁵⁾	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Zinkstearat ⁶⁾	—	—	—	0,25	0,5	—	—	—	0,25	0,5
Calciumhydroxid	—	0,5	1,0	0,25	0,5	—	0,5	1,0	0,25	0,5
Zinnstabilisator ⁷⁾	1,5	1,0	0,5	1,0	0,5	—	—	—	—	—
Zinnstabilisator ⁸⁾	—	—	—	—	—	1,5	1	0,5	1,0	0,5

* Vergleichsbeispiele

- ¹⁾ Hydrocarb 95 T (Handelsname Fa. Omya)
- ²⁾ Bärodur E-ST 3 (Handelsname Fa. Bärlocher)
- ³⁾ TiPure R 101 (Handelsname Fa. DuPont)
- ⁴⁾ Bärorapid 10 F (Handelsname Fa. Bärlocher)
- ⁵⁾ Ceasit 1 (Handelsname Fa. Bärlocher)
- ⁶⁾ Zinkum 5 (Handelsname Fa. Bärlocher)
- ⁷⁾ Advastab TM 181 (Handelsname Fa. Morton)
- ⁸⁾ Bärstab M 25 S (Handelsname Fa. Bärlocher)

Tabelle 1 zeigt die b-Werte nach Bewitterung

Tabelle 1

Probe	b-Wert
A1	7,2
A2	7,5
A3	7,7
A4	4,6
A5	4,1
A6	7,1
A7	7,6
A8	8,0
A9	4,3
A10	3,9

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen A4 - A5 bzw. A9 - A10 deutlich niedrigere Werte ergaben.

Beispiel B

	B1*	B2	B3
S-PVC	100	100	100
Kreide ¹⁾	3	3	3
Schlagzähmacher ⁹⁾	7	7	7
TiO ₂ ¹⁰⁾	4,2	4,2	4,2
Fließhilfe ¹¹⁾	1	1	1
Paraffinwachs	0,75	0,75	0,75
Oxidiertes PE Wachs	0,15	0,15	0,15
Calciumstearat	1,5	0,5	1,0
Zinkstearat ⁶⁾	–	1,0	0,5
Calciumhydroxid	–	1,0	1,0
Zinnstabilisator ¹²⁾	1,5	0,5	1,0

* Vergleichsbeispiel

⁹⁾ Bärodus EST4 (Handelsname Fa. Bärlocher)

¹⁰⁾ Kronos 2220 (Handelsname Fa. Kronos)

¹¹⁾ Bärorapid (Handelsname Fa. Bärlocher)

¹²⁾ Bärstab MSO (Handelsname Fa. Bärlocher)

Tabelle 2 zeigt die HCI-Werte nach DIN VDE 0472 Teil 614

Tabelle 2

Probe	HCI Wert (min)
B1	22
B2	32
B3	30

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen B2 und B3 deutlich höhere Werte ergaben.

Patentansprüche

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:

- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



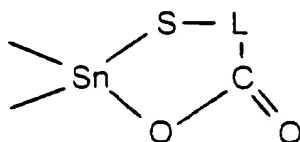
worin n 1 oder 2 ist;

die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

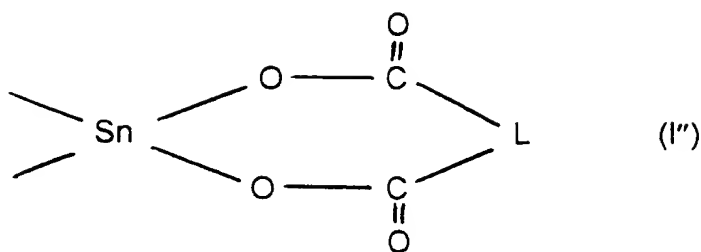
die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''}$ -Gruppe oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''}$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können



(I')

oder



worin L wie oben definiert ist; und

- c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktio-
neller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;
- mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.
2. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kom-
ponente (a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid mit einer Korngröße von höch-
stens 200 µm ist.
 3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
Komponente (a) in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen enthalten ist.
 4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist,
worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.
 5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist,
worin R' eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine
-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''-Gruppe oder eine -[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''-Gruppe ist, worin
-L- eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis
12 C-Atomen ist.

6. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (II'') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.
7. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
8. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen ist.
9. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und eine Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige thermoplastische Harz Polyvinylchlorid ist.
12. Verwendung der Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC).
14. Verwendung nach Anspruch 13 zur Stabilisierung von Hart-PVC (PVC-U).

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 06. September 2000 (06.09.00) eingegangen;
 ursprünglicher Anspruch 2 gestrichen; ursprünglicher Anspruch 1 geändert;
 ursprüngliche Ansprüche 3-14 umnummeriert als Ansprüche 2-13;
 alle weiteren Ansprüche unverändert (3 Seiten)]

Neue Patentansprüche 1 bis 13

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:

- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können und eine Korngröße von höchstens 200 µm aufweisen;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



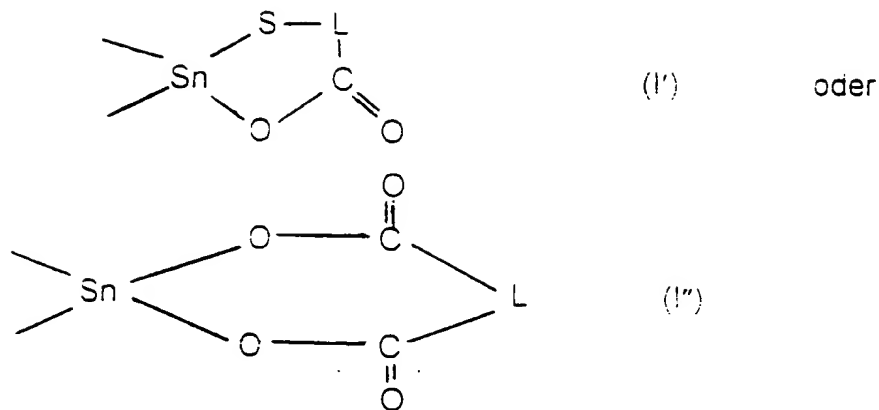
worin n 1 oder 2 ist;

die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können



worin L wie oben definiert ist: und

c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktionaler aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

2. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen enthalten ist.
3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.
4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R' eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe ist, worin $-L-$ eine Methylen-, Äthylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist.
5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (II'') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.

6. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
7. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen ist.
8. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
9. Thermoplastische Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und eine Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige thermoplastische Harz Polyvinylchlorid ist.
11. Verwendung der Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.
12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC).
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Stabilisierung von Hart-PVC (PVC-U).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/EP 00/02132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/57 C08K5/098 C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 743 339 A (CIBA GEIGY AG) 20 November 1996 (1996-11-20) page 5, line 56 -page 6, line 2; claims 1,5; table 1	1,3-14
X	EP 0 748 844 A (CIBA GEIGY AG) 18 December 1996 (1996-12-18) page 5, line 30-35; claims 1,7	1,3-7, 10-14
A	EP 0 256 872 A (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24 February 1988 (1988-02-24) examples 1-5	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but after than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2000

Date of mailing of the international search report

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02132

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0743339	A	20-11-1996	BR 9602295 A	13-01-1998
			CA 2176650 A	18-11-1996
			DE 59602223 D	22-07-1999
			ES 2135862 T	01-11-1999
			JP 8311286 A	26-11-1996
			NO 962009 A	18-11-1996
			ZA 9603898 A	18-11-1996
EP 0748844	A	18-12-1996	BR 9602296 A	13-01-1998
			CA 2176651 A	18-11-1996
			JP 8311285 A	26-11-1996
			NO 962008 A	18-11-1996
EP 0256872	A	24-02-1988	JP 1909198 C	09-03-1995
			JP 6039560 B	25-05-1994
			JP 63046248 A	27-02-1988
			DE 3774209 A	05-12-1991
			US 4751261 A	14-06-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 00/02132

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/57 C08K5/098 C08K3/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff: Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole:

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe):

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 743 339 A (CIBA GEIGY AG) 20. November 1996 (1996-11-20) Seite 5, Zeile 56 -Seite 6, Zeile 2; Ansprüche 1,5; Tabelle 1 ---	1.3-14
X	EP 0 748 844 A (CIBA GEIGY AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Seite 5, Zeile 30-35; Ansprüche 1,7 ---	1.3-7. 10-14
A	EP 0 256 872 A (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24. Februar 1988 (1988-02-24) Beispiele 1-5 -----	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zur Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 00/02132

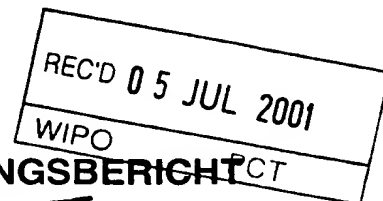
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0743339	A	20-11-1996	BR	9602295 A	13-01-1998
			CA	2176650 A	18-11-1996
			DE	59602223 D	22-07-1999
			ES	2135862 T	01-11-1999
			JP	8311286 A	26-11-1996
			NO	962009 A	18-11-1996
			ZA	9603898 A	18-11-1996
EP 0748844	A	18-12-1996	BR	9602296 A	13-01-1998
			CA	2176651 A	18-11-1996
			JP	8311285 A	26-11-1996
			NO	962008 A	18-11-1996
EP 0256872	A	24-02-1988	JP	1909198 C	09-03-1995
			JP	6039560 B	25-05-1994
			JP	63046248 A	27-02-1988
			DE	3774209 A	05-12-1991
			US	4751261 A	14-06-1988

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT) **T 4**



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT 1147	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02132	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 31/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K5/57		
Anmelder BÄRLOCHER GMBH et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erteilung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 15/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 03.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ramos Flores, C Tel. Nr. +49 89 2399 8310 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02132

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 eingegangen am 16/11/2000 mit Schreiben vom 06/09/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02132

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP-A-0 743 339 (CIBA GEIGY AG) 20. November 1996 (1996-11-20)

D2: EP-A-0 748 844 (CIBA GEIGY AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18)

D3: EP-A-0 256 872 (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24. Februar 1988 (1988-02-24)

2. Geänderter Anspruch 1 basiert auf den Ansprüchen 1 und 2 wie ursprünglich eingereicht.
3. Keines der zitierten Dokumente offenbart eine Stabilisatorkombination wie nun beansprucht (Art. 33(2) PCT).
4. Die spezielle Stabilisatorkombination scheint von den zitierten Dokumenten nicht nahegelegt zu sein (Art. 33(3) PCT).
5. Der Anspruchsgegenstand ist gewerblich anwendbar.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

06 SEPTEMBER 2000
PCT/EP00/02132PCT/EP00/02132
Bärlocher GmbH
PCT1147-00936/co
06.09.2000

Neue Patentansprüche 1 bis 13

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:

- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können und eine Korngröße von höchstens 200 µm aufweisen;;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin n 1 oder 2 ist;

die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

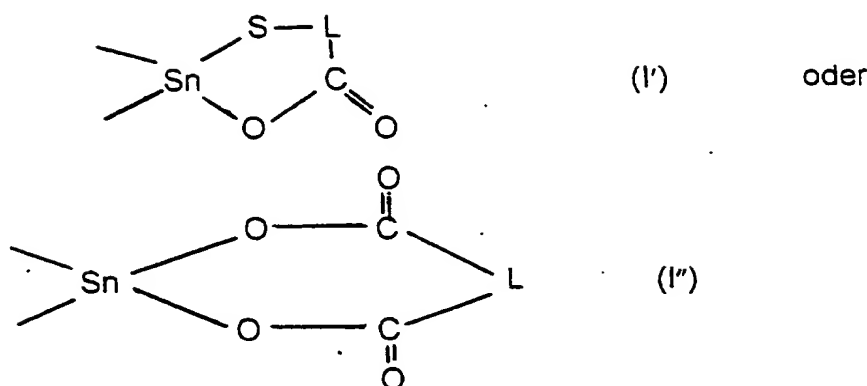
die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2



worin L wie oben definiert ist; und

- c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

- 2.. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen enthalten ist.
3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.
4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R' eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe ist, worin $-L-$ eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist.
5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin

THIS PAGE BLANK (USPTO)

06 SEPTEMBER 2000
PCT/EP 00/02132

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (II'') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.

6. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
7. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen ist.
8. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
9. Thermoplastische Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und eine Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige thermoplastische Harz Polyvinylchlorid ist.
11. Verwendung der Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.
12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC).
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Stabilisierung von Hart-PVC (PVC-U).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

09/937647

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT 1147	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02132	International filing date (day/month/year) 10 March 2000 (10.03.00)	Priority date (day/month/year) 31 March 1999 (31.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 5/57, 5/098, 3/22		
Applicant BÄRLOCHER GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 September 2000 (15.09.00)	Date of completion of this report 03 July 2001 (03.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

13/11/2011
13/11/2011
13/11/2011

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02132

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-16, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-13, filed with the letter of 06 September 2000 (06.09.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/02132

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 743 339 (CIBA GEIGY AG) 20 November 1996
(1996-11-20)

D2: EP-A-0 748 844 (CIBA GEIGY AG) 18 December 1996
(1996-12-18)

D3: EP-A-0 256 872 (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24
February 1988 (1988-02-24)

2. Amended Claim 1 is based on Claims 1 and 2 as filed.
3. None of the citations discloses a stabilizer combination as presently claimed (PCT Article 33(2)).
4. The specific stabilizer combination does not appear to be suggested by the citations (PCT Article 33(3)).
5. The claimed subject matter is industrially applicable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Claims

1. A stabilizer combination for halogen-containing
5 thermoplastic resins, encompassing:

a) calcium oxide and/or calcium hydroxide, where these
may, where appropriate, have been surface-modified;

10 b) at least one tin compound of the general formula (I)



where

15

n is 1 or 2;

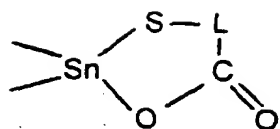
each of the groups R, which may be identical or
different, is a straight-chain or branched alkyl group
20 having from 1 to 22 carbon atoms;

each of the groups X, which may be identical or
different, is -S- or -O-; and

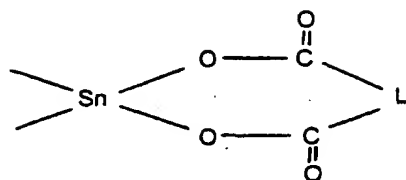
25 each of the groups R', which may be identical or
different, is a straight-chain or branched alkyl group
having from 1 to 22 carbon atoms, or a $-[C(O)]_m-L-C(O)-$
 $O-R''$ group or a $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ group, where m
is 0 or 1, -L- is a divalent connecting group which is
30 selected from alkylene groups having from 1 to 4 carbon
atoms, or a vinylene group, and R'' is an alkyl group
having from 1 to 22 carbon atoms; or

two (X-R') groups may have bonding to one another to
35 form a heterocyclic ring of the formula (I') or (I'')

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(I') or



(I'')

where L is as defined above; and

c) at least one zinc compound selected from liquid and solid zinc salts of saturated, unsaturated, straight-chain, or branched mono- or polyfunctional aromatic or aliphatic carboxylic acids, zinc oxide and zinc hydroxide;

with the proviso that no perchlorate is present in the stabilizer combination.

2. A stabilizer combination as claimed in claim 1, wherein component (a) is calcium oxide and/or calcium hydroxide with a particle size of not more than 200 μm .

3. A stabilizer combination as claimed in claim 1 or 2, wherein the amount of component (a) present is from 0.1 to 5 parts by weight.

4. A stabilizer combination according to any of claims 1 to 3, wherein component (b) is at least one tin compound of the formula (I), where R is an alkyl group having from 1 to 8 carbon atoms.

5. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that component (b) is at least one tin compound of the formula (I), where R' is an alkyl group having from 8 to 18 carbon atoms, or a $-\text{C}(\text{O})_m\text{-L-C}(\text{O})\text{-O-R''}$ group or a $-\text{C}(\text{O})_m\text{-L-O-C}(\text{O})\text{-R''}$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

group, where -L- is a methylene, ethylene, or vinylene group, and R'' is an alkyl group having from 6 to 12 carbon atoms.

5 6. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 4, wherein component (b) is at least one tin compound of the formula (I), where two (X-R') groups have bonding to one another to form a heterocyclic ring of the formula (I') or (I''), where -L- is an ethylene
10 group or a vinylene group.

7. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the amount of component (b) present is from 0.1 - 3 parts by weight.

15 8. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 7, wherein component (c) is a zinc salt of a saturated aliphatic carboxylic acid having from 10 to 18 carbon atoms.

20 9. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the amount of component (c) present is from 0.1 to 3 parts by weight.

25 10. A thermoplastic resin composition, comprising at least one halogen-containing thermoplastic resin and a stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 9.

30 11. A thermoplastic resin composition as claimed in claim 10, wherein the halogen-containing thermoplastic resin is polyvinyl chloride.

12. The use of the stabilizer combination as claimed in
35 any of claims 1 to 9 for stabilizing halogen-containing thermoplastic resins.

13. The use as claimed in claim 12 for stabilizing polyvinyl chloride (PVC).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

14. The use as claimed in claim 13 for stabilizing rigid PVC (UPVC).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT 1147	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02132	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 31/03/1999
Anmelder BÄRLOCHER GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/57 C08K5/098 C08K3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 743 339 A (CIBA GEIGY AG) 20. November 1996 (1996-11-20) Seite 5, Zeile 56 -Seite 6, Zeile 2; Ansprüche 1,5; Tabelle 1 ---	1,3-14
X	EP 0 748 844 A (CIBA GEIGY AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Seite 5, Zeile 30-35; Ansprüche 1,7 ---	1,3-7, 10-14
A	EP 0 256 872 A (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24. Februar 1988 (1988-02-24) Beispiele 1-5 -----	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0743339 A	20-11-1996	BR 9602295 A CA 2176650 A DE 59602223 D ES 2135862 T JP 8311286 A NO 962009 A ZA 9603898 A	13-01-1998 18-11-1996 22-07-1999 01-11-1999 26-11-1996 18-11-1996 18-11-1996
EP 0748844 A	18-12-1996	BR 9602296 A CA 2176651 A JP 8311285 A NO 962008 A	13-01-1998 18-11-1996 26-11-1996 18-11-1996
EP 0256872 A	24-02-1988	JP 1909198 C JP 6039560 B JP 63046248 A DE 3774209 A US 4751261 A	09-03-1995 25-05-1994 27-02-1988 05-12-1991 14-06-1988

THIS PAGE BLANK (USPTO)